Фотокаталитическое восстановление CO₂ на нанонитях TiO₂ <u>*А.М. ТАРАСОВ*¹</u>, *С.В. ДУБКОВ*¹, *Д.Г. ГРОМОВ*¹ ¹ Национальный исследовательский университет «МИЭТ» E-mail: bloggger4@gmail.com

Введение

На сегодняшний день фотокаталитическое восстановление СО₂ является одним из привликательных методов получения целого ряда органических соединений, к примеру газообразного метана и метанола, которые могут использоваться в топливных ячейках для выработки электричества, что может увеличить время автономной работы мобильных устройств [1]. Для получения результате фотокаталитической углеводородов В реакции необходим фотокатализатор, источник СО₂ (воздух) и солнечный свет. Одним из перспективны фотокаталитических материалов является TiO₂ в виде одномерной наноструктуры. Нанонити обладают рядом преимуществ, таких как высокая удельная поверхность и хороший транспорт заряда. Данные свойства положительно влияют на протекание фотокаталитической реакции [2].

Методика

Нанонити TiO₂ были получены гидротермальным методом синтеза. Для этого 0,6 г коммерческого порошка TiO₂ «Degussa P25» добавляли в 50 мл 10 М водного раствора натриевой щёлочи (NaOH) и перемешивали на магнитной мешалке (HJ-3) в течении 30 минут. Затем полученную суспензию переносили в фторопластовый контейнер автоклава. Фактор заполнения 0,5. Автоклав нагревали в муфельной печи (Project 30/1250) до 250 °C и выдерживали в течении 12 часов. После окончания времени синтеза автоклав охлаждали до комнатной температуры. Полученные нанонити промывались в 12 М водном растворе HCl в течение 2 часов при постоянном перемешивании. Удаление остатков HCl проводилось путём многократной промывки нанонитей в деионизованной воде при температуре 80 °C при постоянном перемешивании. Затем нанонити отделялись при помощи вакуумной фильтрации. Промывка проводилась до нормального pH. Промытые нанонити высушивали в сушильном шкафу. Для получения кристаллического TiO₂

нанонити дополнительно отжигались на воздухе в течение 4 часов при температуре 500, 700 и 900 °C.

Спектры диффузного отражения порошковых образцов измеряли на спектрофотометре Cary 5000 UV-VIS-NIR с интегрирующей сферой (Agilent, Canta-Клара, Калифорния, США) в диапазоне длин волн 200–800 нм. Спектры отражения записывали со спектральным разрешением 1 нм.

Фазовый состав фотокатализаторов изучали на дифрактометре PANalytical X'Pert Pro MPD (Malvern Panalytical Ltd., Малверн, Великобритания) с источником излучения CuK α ($\lambda = 1,5418$ Å) в диапазоне 20 5–90°. Массовую долю полиморфных модификаций TiO2 оценивали с использованием метода эталонного отношения интенсивностей (RIR). Морфологию поверхности исследуемых образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе HITACHI (Hitachi High-Tech, Tokyo, Japan), оснащенном энергодисперсионным спектрометром EDS (Thermo Noran, Worona Road Madison, WI, USA).

Фотокаталитическое восстановление диоксида углерода проводили в проточном реакторе, оборудованном ртутными лампами высокого давления (POLAMP LRF 400W). Площадь поверхности фотокатализатора, подвергшегося УФ-облучению, составила 10,18 см2. Условия процесса были следующими: температура реактора – 30 °C, реакционная смесь – 5% об. H2O/95% об. CO2; а общий расход газа - 0,8 мл/мин. Первые измерения проводились не менее чем через 2 часа в потоке. Анализ продуктов реакции проводили на газовом хроматографе, оснащённом пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP PLOT/Q.

Результаты и дискуссия

На рисунке 1 представлены РЭМ изображение и гистограмма распределения длины нанонитей. Наблюдаемые нанонити имеют среднюю длину порядка 8 мкм и средний диаметр порядка 330 нм.



Рисунок 1 – РЭМ изображения нанонитей TiO2

На рисунке 2 представлены рентгенограммы нанонитей TiO₂, прошедших отжиг при различной температуре. Нанонити, не прошедшие отжиг не обладают кристаллической фазой и являются смесью титаната водорода и титаната натрия. При 500 °C появляется смесь кристаллических фаз TiO₂(B) и анатаза. После отжига при температуре 700 °C наблюдается образование смеси анатаза и рутила. При 900 °C доминирующей фазой является рутил в смеси анатазом [3].



Рисунок 2 – Рентгенофазовый анализ нанонитей TiO₂, прошедших отжиг при различной температуре

Ширина запрещённой зоны представлена в таблице 1. Нанонити не прошедшие отжиг обладают наибольшей шириной запрещённой зоны, что может

говорить об отсутствии кристаллической фазы. С ростом температуры наблюдается уменьшение ширины запрещённой зоны. Это можно связать с появлением новых кристаллических фаз, таких как TiO₂(B), анатаз и рутил, а также их смеси.

Таблица 1 – Ширина запрещённой зоны нанонитей TiO₂ в зависимости от температуры отжига

Образец	Ширина запрещённой зоны, эВ
Без отжига	3,76
500 °C	3,34
700 °C	3,30
900 °C	3,03

Результаты фотокаталитических измерений показали, что активность исследованных нанонитей значительно варьировалась В зависимости OT температуры их отжига и времени протекания фотокаталитической реакции (рисунок 3). В целом все образцы проявляли высокую активность в начале процесса, т. е. через 1 – 2 часа от начала облучения поверхности фотокатализатора. Далее фотокаталитическая активность постепенно снижалась с течением времени. Это может быть связано с адсорбцией гидроксильных групп на поверхности TiO₂ [4]. Основными фотокаталитическими продуктами были метан и метанол. Окись углерода или другие органические продукты не наблюдались. Установлено, что повышение температуры прокаливания отрицательно влияет на активность исследованных образцов. Порядок их фотокаталитической активности можно представить следующим образом: 500 > 700 > 900. Это также повлияло на селективность по отношению к образованным продуктам. Так, в волокнах, отоженных при 700 и 900 °C, скорость образования метанола увеличилась в 1,4 и 1,7 раза.



Рисунок 3 – Фотокаталитическая активность нанонитей TiO₂: скорость образования а) метанола; б) метана

Выводы

Исследование фотокаталитической активности нанонитей TiO₂ показали большое влияние температуры отжига на выработку продуктов реакции восстановления CO₂. Данный эффект можно связать с различной кристаллической фазой у нанонитей. Изменяя соотношения кристаллических фаз, можно изменять ширину запрещённой зоны, что может влиять на эффективность получения тех или иных продуктов фотокаталитической реакции восстановления CO₂.

Список литературы

1. Vu, Nhu-Nang, Serge Kaliaguine, and Trong-On Do. "Critical aspects and recent advances in structural engineering of photocatalysts for sunlight-driven photocatalytic reduction of CO₂ into fuels." *Advanced Functional Materials* 29.31 (2019): 1901825.

2. Tetteh, E. Kweinor, et al. "Prospects of synthesized Magnetic TiO₂-based membranes for wastewater treatment: A review." Materials 14.13 (2021): 3524.

3. Makal, Pronay, and Debajyoti Das. "Self-doped TiO₂ nanowires in TiO₂-B single phase, TiO₂-B/anatase and TiO₂-anatase/rutile heterojunctions demonstrating individual superiority in photocatalytic activity under visible and UV light." Applied Surface Science 455 (2018): 1106-1115.

4. Maruo, Y. Y., T. Yamada, and M. Tsuda. "Reactivity of CO₂ and H₂O on TiO₂ catalysts studied by gas phase FT-IR method and deactivation mechanism." Journal of Physics: Conference Series. Vol. 379. No. 1. IOP Publishing, 2012.